

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-020673

(43)Date of publication of application : 29.01.1993

(51)Int.Cl. G11B 5/71
G11B 5/66

(21)Application number : 03-167296 (71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 09.07.1991 (72)Inventor : TEI YOICHI
FUTAMURA KAZUO

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND METHOD FOR REFINING LIQUID LUBRICANT USED FOR THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To develop a proper method of refining perfluoropolyether and to obtain, a medium excellent in lubricating performance with using the perfluoropolyether so that the perfluoropolyether can be refined till it becomes soluble in an alternate fluorocarbon and that no Flon(CFC) 113 is used during application of a lubricant

CONSTITUTION: Perfluoropolyether as a liquid lubricant is refined by chromatographic separation into mol.wt. by the interaction the perfluoropolyether and polystyrene GPC packing material to remove low mol.wt. components and impurities which are unstable components for the product. It is preferable to refine the lubricant till it has MW between 2800 and 4500, and 1.6 MW/Mn. It is more preferable to refine the lubricant to obtain MW between 2800 and 4500 and 1.6 MW/Mn because the lubricant becomes soluble in an alternate chloro fluorocarbon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.05.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3118876

[Date of registration] 13.10.2000

[Number of appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-20673

(43)公開日 平成5年(1993)1月29日

(51)Int.Cl.⁵

G 1 1 B 5/71
5/66

識別記号

庁内整理番号

7215-5D
7215-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-167296

(22)出願日 平成3年(1991)7月9日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 鄭 用一

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 二村 和男

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 山口 巖

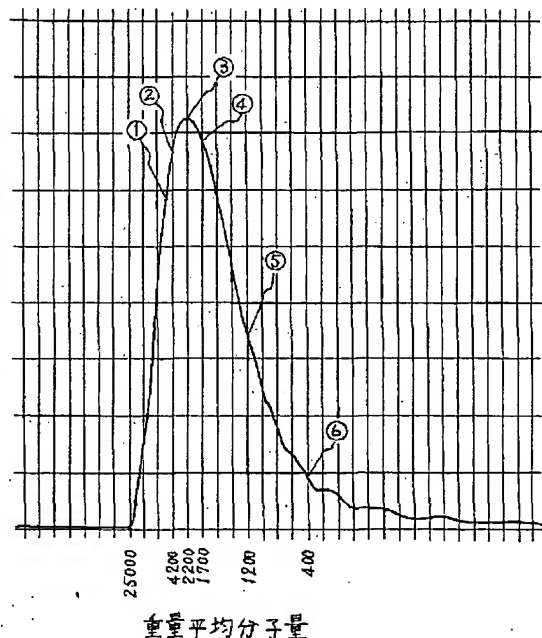
(54)【発明の名称】 磁気記録媒体およびそれに用いる液体潤滑剤の精製方法

(57)【要約】

【目的】 パーフルオロポリエーテルの好適な精製法を見だし、これを用いて潤滑性能の優れた媒体を得る。また、この精製法によりパーフルオロポリエーテルを代替フロンに可溶となるまで精製し、潤滑層塗布に際しフロン113の使用を不要とする。

【構成】 液体潤滑剤であるパーフルオロポリエーテルとポリスチレン系GPC充填剤との相互作用によりパーフルオロポリエーテルを分子量によってクロマト分離し、品質不安定成分である低分子量成分および不純物成分を除去して精製する。潤滑性能の優れた媒体を得るためには M_w が2,800以上4,500以下の範囲内、 M_w/M_n が1.6以下となるまで精製することが望ましく、さらに、 M_w が2,800以上4,500以下の範囲内、 M_w/M_n が1.6以下となるまで精製すると代替フロンに可溶となるのでより望ましい。

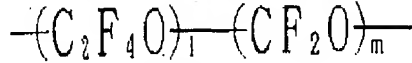
含有量(任意スケール)



【特許請求の範囲】

【請求項1】液体潤滑剤であるパーフルオロポリエーテルとポリスチレン系GPC充填剤との相互作用によりパーフルオロポリエーテルを分子量によってクロマト分離し、品質不安定成分である低分子量成分および不純物成分を除去することを特徴とする液体潤滑剤の精製方法。

【請求項2】上記精製方法により重量平均分子量 M_w が



【式(1)中、 l 、 m はそれぞれ整数を表す。】

【請求項3】重量平均分子量 M_w が3,200以上4,500以下の範囲内であり、分子量分布の広がり M_w/M_n が1.3以下であるように精製されたパーフルオロポリエーテルを用いたことを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】この発明は、液体潤滑剤としてのパーフルオロポリエーテルの精製方法およびその方法により精製されたパーフルオロポリエーテルを塗布した潤滑層を有する磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】磁気記録媒体（以下、単に媒体とも称する）においては、その表面の摩擦係数を低減し、磁気ヘッドの接触走行を安定化するように潤滑性能を高めることが必要であり、そのために、媒体の保護層表面に液体潤滑層としてのパーフルオロポリエーテルを塗布した潤滑層を形成することが行われている。この潤滑層は媒体表面に均一な膜厚で耐久性良く安定に形成されていることが必要であり、下地層である保護層との密着性が重要である。この密着性を高めるために、その分子末端に種々の極性基を持つパーフルオロポリエーテルが提案されているが、その中でも最も強い密着力を有するものとして期待されているのが、極性基として芳香族環を介した親水基を持つパーフルオロポリエーテルである。

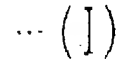
【0003】この芳香族環を分子の末端に導入したパーフルオロポリエーテルは、その分子の配向性が向上するため、密着力の強い均一な膜を形成することができ、摩擦係数低減の効果も大きく、潤滑性能の優れた耐久性の良い潤滑層が得られることになる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上述の分子末端に芳香族環を有するパーフルオロポリエーテルは、品質が不安定で、耐熱性が比較的低く、ロットによっては経時変化もあり、品質のばらつきも大きいという欠点があった。そのために、このような構造のパーフルオロポリエーテルを塗布した潤滑層を有する媒体はパーフルオロポリエーテルの合成ロットにより潤滑層の膜厚の均一性、耐磨耗性にばらつきが発生し、その結果、磁気ヘッドが媒体表面に吸着する現象にもばらつきが生じることになる。

2,800以上4,500以下の範囲内であり分子量分布の広がり M_w/M_n が1.6以下であるように精製された、主鎖部分一般式が下記式(1)であり少なくとも一方の末端に芳香族環を有するパーフルオロポリエーテルを塗布してなる潤滑層を有することを特徴とする磁気記録媒体。

【化1】



【0005】また、従来、潤滑層を形成する際のパーフルオロポリエーテル塗液の溶媒としては、クロロフルオロカーボン、特にフロン113が用いられてきた。ところが、近年、フロン113による成層圏のオゾン層破壊が大きな問題となり、フロン113の使用が規制されていく方向にある。しかしながら、フロン113以外のHCF₃、HFC、FCなどの代替フロンではパーフルオロポリエーテルの溶解性に問題があり、低分子量成分、不純物成分の多いパーフルオロポリエーテルは完全には溶解されないという欠点があった。

【0006】この発明は、上述の点に鑑みてなされたものであって、液体潤滑剤としてのパーフルオロポリエーテルの耐熱性を改善し品質のばらつきを低減する精製方法を見だし、その精製方法により所要の均一な品質とされた分子末端に芳香族環を有するパーフルオロポリエーテルを用いて、保護層との密着性が良く、熱的に安定で、膜厚均一な、潤滑性能の優れた潤滑層を備えた媒体を提供することを解決しようとする課題とする。また、さらに、その精製方法により分子末端に芳香族環を有するパーフルオロポリエーテルを代替フロンに完全に溶解する程度にまで精製して、塗液の溶媒としてフロン113を使用しなくてもすむようにすることを解決しようとする課題とする。

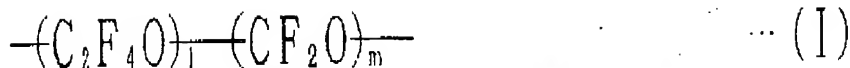
【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、この発明によれば、液体潤滑剤であるパーフルオロポリエーテルとポリスチレン系GPC充填剤との相互作用によりパーフルオロポリエーテルを分子量によってクロマト分離し、品質不安定成分である低分子量成分および不純物成分を除去する方法により精製する。

【0008】そうして、この精製方法により、重量平均分子量 M_w が2,800以上4,500以下の範囲にあり、分子量分布の広がり M_w/M_n が1.6以下となるように精製された、より好ましくは重量平均分子量 M_w が3,200以上4,500以下の範囲にあり、分子量分布の広がり M_w/M_n が1.3以下となるように精製された主鎖成分一般式が下記式(1)であり、少なくとも一方の末端に芳香族環を有するパーフルオロポリエーテルを保護層上に塗布して形成した潤滑層を備えた媒体とする。

【0009】

【化2】



【0010】〔式(I)中、 l 、 m はそれぞれ整数を表す。〕

【0011】

【作用】「主鎖成分一般式が上記式(I)であり、少なくとも一方の末端に芳香族環を有するパーフルオロポリエーテル」(以下、単にパーフルオロポリエーテル

(A)とも称する)は下地層である保護層表面と密着力の強い膜を形成することができるが、反面、品質的に不安定であるため得られる膜の特性も不安定であるパーフルオロポリエーテルでもある。

【0012】本発明者らは、パーフルオロポリエーテル(A)の分子量分布の広がり、特に重量平均分子量 1 、 000 以下の低分子量成分の存在がこの不安定性に密接に関連していることに着目した。

【0013】低分子量成分、不純物成分の存在は直接パーフルオロポリエーテル(A)の不安定性に結びついており、これらの含有量の多いものほど熱的挙動に弱く、その結果、極性基の構造が崩れ、パーフルオロポリエーテル(A)と保護層との接着性が弱まることになる。低分子量成分、不純物成分の多いパーフルオロポリエーテル(A)を保護層表面に塗布して潤滑層を形成した場合、塗布後の乾燥、あるいは媒体使用時の雰囲気温度により加熱されて媒体表面上で大きな加熱減量が生じ、さらに極性基の構造の崩れに付随する不純物などが生じ、パーフルオロポリエーテル(A)と保護層との密着性が弱くなり、その結果、潤滑層の膜厚が不均一となり、潤滑性能、耐磨耗性が低下することになる。また、加熱されて構造の崩れた極性基はある程度親水性を帯びているため、高湿度雰囲気中ではこの部位に水が巻き込まれ易くなり、磁気ヘッドの吸着が起きやすくなる。

【0014】上述のように、媒体の潤滑層に用いる液体潤滑剤であるパーフルオロポリエーテル(A)においては、その低分子量成分、不純物成分を出来るだけ低減することが重要である。本発明者らはその方法を追求した結果、パーフルオロポリエーテルとポリスチレン系GPC充填剤の相互作用によるクロマト分離をスケールアップした大量分取精製法によりその低分子量成分を任意に除去できる精製法を見いだした。

【0015】そうして、この方法により精製されたパーフルオロポリエーテル(A)を保護層上に塗布することにより、保護層と強固に密着し、加熱による膜厚減量が大幅に低下し、さらに、パーフルオロポリエーテル

(A)の末端構造の崩れによる不純物が生じないために膜厚の均一性が向上し、耐磨耗性にも優れ、かつ、磁気ヘッドの吸着も発生しにくい潤滑層が形成でき、潤滑性能の優れた媒体を得ることが可能となった。

【0016】パーフルオロポリエーテル(A)の精製

は、重量平均分子量 M_w が $2,800$ 以上 $4,500$ 以下の範囲、分子量分布の広がり M_w/M_n が 1.6 以下となるように行われることが望ましい。さらに、重量平均分子量 M_w が $3,200$ 以上 $4,500$ 以下の範囲、分子量分布の広がり M_w/M_n が 1.3 以下となるように精製されると、溶解性が良くなり、代替フロンにも完全に溶解するようになるので、塗液にフロン 113 を用いる必要がなくなり好適である。

【0017】

【実施例】パーフルオロポリエーテルを大量分取クロマト分離により精製する方法としては、例えば次のステップによる方法がある。

(a)パーフルオロポリエーテルをフロン 113 または数種の代替フロンで 2 倍に希釈する。代替フロンとしては、例えば、 HCFC (旭硝子社製 AK225 、セントラル硝子社製 HCFC141b など)、 HFC (ダイキン工業社製 5FP など)、 FC (3M 社製フロリナート FC-77 、日本エニメント社製フォンブリンソルベント ZS-100 など)が用いられる。

(b)この溶液をポンプで吸い上げ、ポリスチレン系GPC充填剤(例えば昭和電工社製GPC 803 など)中に通す。

(c)充填剤中には移動相としてフロン 113 または代替フロンを流す。

(d)パーフルオロポリエーテルと充填剤ポアサイズとの相互作用により、パーフルオロポリエーテルの分子の大きいものから順に溶出される。

(e)溶出されてくるパーフルオロポリエーテルを分子量によって任意に分取する。

(f)溶媒のフロン 113 または代替フロンを濃縮する。

【0018】このように、パーフルオロポリエーテルをGel Permeation Chromatography(GPC)によりクロマト分離し、分子量によって任意の点で分取し、その分取ポイント以降にクロマト分離されてくる低分子量成分、不純物成分を除去することにより、分取ポイントに対応したレベルに精製された品質のパーフルオロポリエーテルが得られる。

【0019】図1はパーフルオロポリエーテルをポリスチレン系GPC充填剤との相互作用により分子量によってクロマト分離したときの重量平均分子量分布の一例を示す線図で、横軸は重量平均分子量、縦軸は含有量(任意スケール)を示す。①～⑥は精製時の分取ポイントの一例を示す。

【0020】重量平均分子量 M_w が $2,500$ 、分子量の広がり M_w/M_n が 1.70 のパーフルオロポリエーテル(A)を上述の精製法で図1に示した分取ポイント

②で分取して精製品1とする。精製品1は大量分取クロマト分離で分取ポイント②までに溶出したものである。同様にして、分取ポイント③、④、⑤、⑥の各分取ポイントで分取して精製品2、3、4、5を得た。

【0021】これらの精製品について、精製時の収率、低分子量成分および不純物成分の除去率、各精製品の重

量平均分子量 M_w 、分子量の広がり M_w/M_n 、代替フロンに対する溶解性を、精製前の未精製品のものと一緒に表1にまとめて示す。

【0022】

【表1】

液体潤滑剤	分取ポイント	収率(%)	M_w	M_w/M_n	代替フロン溶解性
未精製品	—	—	2500	1.70	× (白濁)
精製品1	②	74	4500	1.05	○
精製品2	③	80	3900	1.18	○
精製品3	④	85	3200	1.30	○
精製品4	⑤	91	3000	1.42	△ (やや白濁)
精製品5	⑥	95	2800	1.60	× (白濁)

【0023】表1に見られるとおり、前述の大量分取クロマト分離による精製を行い、クロマト分離のはやい段階の分取ポイントで分取したもの程、精製度が高く溶解性も良いが、精製の収率は低くなる。

【0024】未精製品および精製品4、3、1の各パーフルオロポリエーテル(A)について、GPCで分子量分布を調べた。その結果を図2～図5に示す。図2に示すように、未精製品では重量平均分子量2,200以下の低分子量成分が多く含まれているが、精製を行うことにより、図3～図5に示すようにこの低分子量成分の含有量が少なくなる。しかも、クロマト分離を行い精製するときの分取ポイントを⑥から④、②とはやい段階とするにつれて、図3、図4、図5に見られるようにこの低分子量成分の含有量がより少なくなり精製度が高まることが判る。

【0025】これらの精製品1～5をそれぞれフロン113または代替フロンに溶解した各塗液を、非磁性基板

上の磁気記録層上に形成されている保護層表面にディップコート法またはスピンコート法で塗布して潤滑層を形成し、温度100℃で1時間後加熱して、実施例1～5の媒体を作製した。また、未精製のものをフロン113に溶解した塗液を用いて同様に比較例1の媒体を作製した。

【0026】このようにして得られた各媒体について、温度120℃で1時間加熱処理したときの潤滑層の加熱膜厚減量率、媒体を温度33℃、相対湿度80%の雰囲気中に24時間放置したとき潤滑層表面への磁気ヘッドの吸着が発生しない限界の潤滑層膜厚を示す吸着限界膜厚、および良好なCSS (Contact Start Stop) の繰り返し回数で評価する耐CSS性を調べた。その結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

媒体 No.	液体潤滑剤	過熱膜厚減量率(%)	吸着臨界膜厚(Å)	耐CSS性
実施例1	精製品1	1.1	32	5万回以上
実施例2	精製品2	1.7	30	5万回以上
実施例3	精製品3	3.5	27	5万回以上
実施例4	精製品4	12.0	25	3万回以上
実施例5	精製品5	25.0	24	3万回以上
比較例1	未精製品	41.0	23	3万回以上

【0028】表1および表2より、パーフルオロポリエーテル(A)を前述の大量分取クロマト分離の方法により、重量平均分子量 M_w が2,800以上4,500以

下の範囲内で分子量の広がり M_w/M_n が1.6以下となるように精製し、これを用いて潤滑層を形成した実施例の媒体の優位性は明らかである。また、精製後の M_w

が大きく M_w / M_n が小さい程特性の優れた媒体が得られることが判る。比較例1の媒体は耐CSS性は一応3万回以上で吸着限界膜厚も比較的厚いが加熱膜厚減量が大きく問題が生じる可能性が大きいと考えられる。

【0029】さらに、表1に見られるように、従来、未精製のパーフルオロポリエーテル(A)を完全に溶解する代替フロンはなかったが、前述の方法により、 M_w が3,200以上4,500以下の範囲内で M_w / M_n が1.3以下となるように精製したものは多くの代替フロンに完全に溶解する。従って、このように精製されたパーフルオロポリエーテル(A)を用いると潤滑層形成時に溶媒としてフロン113を用いる必要がなくなり、得られる効果は非常に大きい。

【0030】

【発明の効果】この発明によれば、液体潤滑剤であるパーフルオロポリエーテルとポリスチレン系GPC充填剤との相互作用により、パーフルオロポリエーテルを分子量によってクロマト分離し、品質不安定成分である低分子量成分および不純物成分を除去して精製することにより、耐熱性の改善された、品質のばらつきの少ないパーフルオロポリエーテルを得ることができる。

【0031】そうして、このような精製方法により、主鎖部分一般式が前記式(I)であり少なくとも一方の末端に芳香族環を有するパーフルオロポリエーテルを、重量平均分子量 M_w が2,800以上4,500以下の範

囲内で分子量の広がり M_w / M_n が1.6以下となるように精製し、得られたパーフルオロポリエーテルを保護層上に塗布して潤滑層を形成することにより、保護層との密着性が良く、熱的に安定で、膜厚均一で、磁気ヘッドの吸着が起きにくく、潤滑性能の優れた潤滑層を備えた磁気記録媒体が得られることになる。

【0032】さらに、上記精製方法で重量平均分子量 M_w が3,200以上4,500以下の範囲内で分子量の広がり M_w / M_n が1.3以下となるように精製されたパーフルオロポリエーテルは多くの代替フロンに可溶となり、潤滑層塗布に際してフロン113を用いる必要がなくなるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】パーフルオロポリエーテルをポリスチレン系GPC充填剤との相互作用により分子量によってクロマト分離したときの重量平均分子量分布の一例を示す線図

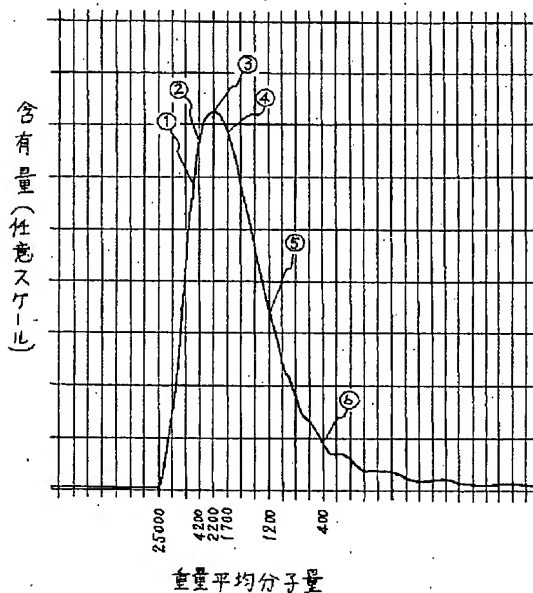
【図2】未精製品の重量平均分子量分布をGPCで調べて得られた線図

【図3】精製品4の重量平均分子量分布をGPCで調べて得られた線図

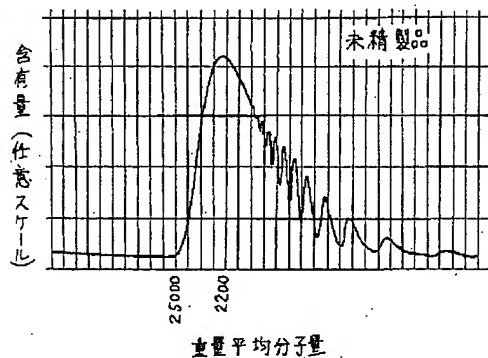
【図4】精製品3の重量平均分子量分布をGPCで調べて得られた線図

【図5】精製品1の重量平均分子量分布をGPCで調べて得られた線図

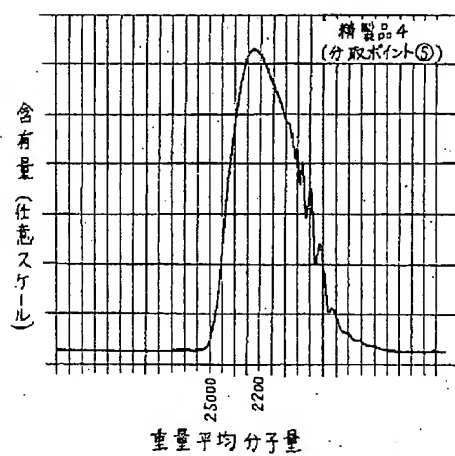
【図1】



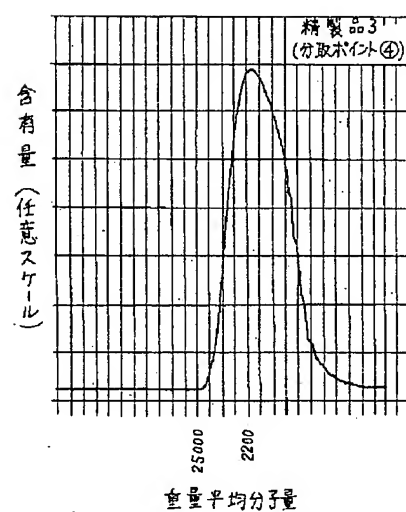
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

